

## ***Fotokatalitikus mineralizáció és hidrogén fejlődés mechanizmusa UV-látható fénnel gerjesztett fotokatalizátorokon***

(PD 78378; 2009.09.01-2012.08.31.)

### **című posztdoktori projekt záró beszámolója**

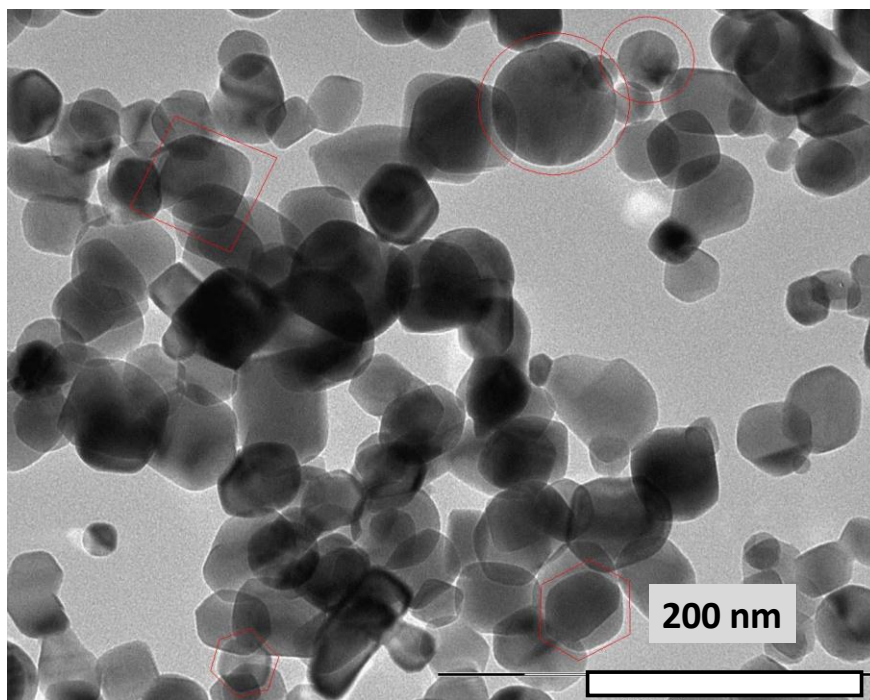
A projekt három éve alatt 16 cikket fogadtak el [1-16], melynek összimpaktja 54,443. Ebből egy közlemény anyaga még a pályázat megkezdése előtt született, így azon az OTKA felé köszönetnyilvánítás nem szerepelt [15]. Egy további közlemény pedig csak érintőlegesen kapcsolódik a témához [16]. Így a pályázat során elért eredményeket 14 cikk mutatja be (ΣIF: 52,696). További két közlemény közül az egyik válaszadási stádiumban van (minor revision, [17]), a másik pedig értékelés alatt [18]. A projekt során elért eredményekből még várhatóan két cikket tudunk publikálni.

20 nemzetközi és 16 hazai magyar konferencia előadással és poszterrel is igyekeztünk szélesebb körben megismertetni a fontosabb megfigyeléseinket és következtetéseinket. Mindez 8 PhD hallgató (Ambrus Zoltán, Balázs Nándor, Srankó Dávid, Pap Zsolt, Vajda Krisztina, Veréb Gábor, Kmetykó Ákos és Réti Balázs) és 5 alapképzéses hallgató (Cegléd Zsuzsanna, Karácsonyi Éva, Gácsi Attila, Tóth Gábor, Erdős István) szorgalmas munkája révén valósulhatott meg.

A projekt legfontosabb eredményeit négy részben foglalom össze: (1) nagy UV aktivitású titán-dioxid alapkatalizátorok előállítása és tulajdonságai; (2) dópolt fotokatalizátorok előállítása és jellemzése; (3) hidrogénfejlesztés nemesfémekkel módosított fotokatalizátorokkal, valamint (4) látható fény alkalmazása baktériumok ártalmatlanítására.

### **1. Nagy UV aktivitású titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata**

A projekt indulását megelőző időszakban egy új lánghidrolitikus szintézis módszert fejlesztettünk. A szintézis körülményeit (hidrogén-oxigén molarány a lángban, valamint a titán(IV)-klorid prekursor gőz bevitelének sebessége) szisztematikusan változtatva hasonló méretű és fázisösszetételű, de eltérő aktivitású mintákat készítettünk. A prekursorbevitel sebességének növelésével a poliéderesség mértéke és ezzel a fotokatalitikus aktivitásuk jelentősen növelhető volt. A részecskék általános anyagszerkezeti (XRD, DRS,  $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ , TEM, HR-TEM, SEM) vizsgálatain felül elvégeztük a minták alak szerinti osztályozását is a TEM képek alapján (1. ábra). A poliéderes minta mintegy háromszor olyan aktív volt fenolra, mint a csak gömbökből álló.



1. ábra Lánghidrolitikus módszerrel előállított gömb alakú és poliédres titán-dioxid részecskék

A három közleményből álló cikksorozat második részében a szintézis paramétereinek optimalizálási folyamatát mutattuk be, két saját gyártású, geometriailag kismértékben eltérő kvarcéggővel [1]. A harmadik részben pedig hat poliédres mintán azt vizsgáltuk, hogy milyen egyéb, többnyire felületi tulajdonság határozza meg az aktivitást [2]. Dinamikus fényszórás méréssel (DLS) és ülepedési vizsgálatokkal a minták hidrofilitását is vizsgáltuk. A legnagyobb hidrofilitású minták mutatták a legnagyobb aktivitást. E minták  $pH_{PZC}$  értéke (2-3) kisebb, mint a szokásos (5-6). Ezek jobb katalizátorok, mint a rendkívül hatékony P25 titán-dioxid (UV alatt fenolra). XPS módszerrel nagy felületi OH-csoport sűrűséget állapítottunk meg, valamint új oxigénformákra utaló jeleket is láttunk. A szuszpenziós oxigénfogyás méréseink rámutattak, hogy a katalizátor felületegységére vonatkoztatott oxigénfogyás sebességének növekedésével lineárisan nő a fenolbomlás sebessége. HPLC vizsgálatokkal a főbb aromás köztitermékek (hidrokinon és katekol) koncentrációjának változását is mértük. TOC vizsgálatokkal a mineralizációt követtük. A kis fajlagos felület kedvez a fenol átalakulásának, de a jól adszorbeálódó köztitermékek csak lassabban oxidálódnak szén-dioxidig és vízig. Meg kell azonban jegyezni, hogy környezetvédelmi szempontból a kiindulási fenol átalakítása a legfontosabb, mert az összes többi főbb köztitermék kevésbé vagy egyáltalán nem toxikus. Tudományos szempontból igen érdekes és a heterogén fotokatalízis területén új eredmény, hogy a részecskék alakja jelentős hatással lehet a fotokatalitikus aktivitásra. Legjobb eredményeket a poliédres, viszonylag nagy ( $D = 50-70$  nm) részecskékből álló mintákkal értünk el.

A lánghidrolitikus módszerrel előállított minták esetében a prekursor gőz beviteli sebesség változtatásával tudtuk szabályozni az előállított titán-dioxid részecskék alakját. Nagyobb sebességekkel főleg poliédres részecskék voltak előállíthatók. Megállapítottuk,

hogy metanol gázfázisú oxidációja esetén a poliéderez részecskék nagyobb katalitikus aktivitást mutatnak, mint a gömb alakú, de más szempontból nagyon hasonló fázisösszetételű és részecskeméretű minták [4]. Metanol szubsztrátum esetében a gázfázisú eredmények nagyon hasonló trendet mutattak, mint amit vizes közegben, fenol szubsztrátummal tapasztaltunk. Ugyanakkor acetaldehid gázfázisú fotokatalitikus oxidációja esetében nem tapasztaltunk ilyen részecskealak-függő különbségeket a minták aktivitásában.

Egy új gyors kalcinálási módszert is kidolgoztunk szol-géles technikával készült mintákra, amelyben titán(IV)-kloridból, ecetsav jelenlétében, ammónia vizes oldatának adagolásával előállított amorf minta álló levegőben végzett gyors felfűtésével (60 °C/perc) és rövid idejű (10 perc) kalcinálásával nagy UV aktivitású fotokatalizátor nyerhető (*Rapid Heating Short Exposure*, RHSE módszer, [3, 8]). 600 °C-on nagy hidrofilítású minta készíthető, mely hasonlóan jó fenolra és monuronra, mint a P25 és közel kétszer jobb, mint a hagyományos módon készült minta. További vizsgálataink rávilágítottak arra, hogy 10 és 60 perces kalcinálással érhetők el a legnagyobb UV aktivitású minták. Különösen érdekes eredmény, hogy akár 10 perces hőkezelés is elegendő nagy UV aktivitású minták előállításához, ami azért is egy fontos megfigyelés, mert a hagyományos, hosszú ideig tartó kalcinálással lényegesen kisebb aktivitású fotokatalizátorokat lehet csak előállítani nagyobb költséggel. XRD, FTIR és XPS vizsgálatok is megerősítették, hogy noha a kristályfázis összetétel már nem változik jelentősen a kalcinálási idővel egy adott hőmérsékleten, a felületen jelentős változások következhetnek be. Ezek elsősorban a felületi OH-csoport sűrűség csökkenését jelentik hosszabb hőkezelés alatt, ami a részecskék hidrofilitásának csökkenését idézi elő. A kevésbé hidrofil részecskék rosszabbul diszpergálhatók vízben és ezáltal a vizes közegű fotokatalitikus alkalmazásuk kevésbé hatékony. Ugyanakkor a rövidebb ideig kalcinált minták felülete részben olyan csoportokat is tartalmazhat, amelyek a fényelnyelési tulajdonságokat kedvezően befolyásolják, ezáltal biztosítva nagyobb aktivitást a rövidebb ideig hőkezelt mintáknak. A minták részletes anyagszerkezeti (XRD, TEM, DRS, FTIR, XPS) és fotokatalitikus vizsgálataival jellemezni tudtuk a főbb kristályosodási folyamatokat, valamint a felületen bekövetkező változásokat. Megállapíthattuk, hogy a felületi NH<sub>2</sub>-csoportok és hosszabb szénláncú szénhidrogén formák jelenléte, valamint a dehidroxilálódás, nitrogén beépülése és a fényelnyelési tulajdonságok megváltozása mind együttesen játszhatnak fontos szerepet a fotokatalitikus aktivitás kialakításában. Mindezen tulajdonságok a kalcinálási hőmérséklet változásával módosulnak. A legnagyobb UV aktivitású mintákat 5 (RHSE-550-05 minta) és 10 (RHSE-600-10 minta) perces kalcinálás alkalmazásával sikerült elérnünk. Ugyanakkor 60 perces kalcinálás esetében is sikerült nagy UV aktivitású mintát előállítanunk, amely mintán a tiszta felület lehetett előnyös.

## 2. Dópolat fotokatalizátorok előállítása és jellemzése

Alacsonyabb hőmérsékleten (400 °C-on) sikerült látható fényre is aktív, nitrogénnel dópolat fotokatalizátorokat előállítanunk ezzel az új RHSE módszerrel [10]. A szintézist a használt savak (sósav, salétromsav és ecetsav) arányának változtatásával optimalizáltuk.

Legaktívabb katalizátorunk lényegesen jobb volt, mint a hagyományos kalcinálással készült minta és egy kereskedelmi forgalomban kapható nitrogén dópolt fotokatalizátor.

Kerámiapapírra rögzített formában gázfázisú kísérleteket is végeztünk (acetaldehiddel), valamint áramlásos reaktorban folyadékfázisban is. Utóbbi víztisztítási kísérleteinkben fenol és oxálsav bomlását, valamint baktériumok pusztulását is tanulmányozzuk mesterséges megvilágítás és napsugárzás mellett is.

Vassal dópolt lánghidrolitikus mintákat is előállítottunk, melyeket a nedves oxidációs módszerrel előállított, vassal módosított mintákhoz hasonlítottunk [5]. Szol-gél és lánghidrolitikus eljárással készült, vassal módosított fotokatalizátorainkon részletes EXAFS, XPS és Mössbauer spektroszkópiai vizsgálatokat is végeztünk. A lánghidrolitikus minták esetében a vassal történő módosítás jelentősen csökkentette a minták fotokatalitikus aktivitását, míg a másik sorozat esetében jelentős aktivitásnövekedést tapasztaltunk. A vas(III) ionok lokális környezete a két sorozatban jelentős eltéréseket mutatott, amely nagy valószínűséggel jelentősen befolyásolta a minták eltérő aktivitását.

Részletes anyagszerkezeti és fotokatalitikus vizsgálatokat végeztünk UV és látható fénnel nitrogénnel, jóddal és vassal dópolt, ezüsttel és arannyal módosított, valamint tiszta titán-dioxid fotokatalizátorokon is [9]. Modellvegyületként fenolt és oxálsavat alkalmaztunk. Fenolt leghatékonyabban lánghidrolitikus úton vagy gyors kalcinálású módszerünkkel előállított, viszonylag nagy részecskéket ( $D = 50$  nm) tartalmazó titán-dioxid mintáinkon tudtunk eltávolítani UV megvilágítás mellett. Látható fény alatt a fenol leggyorsabban a kis részecskeméretű ( $D = 6.5-9.0$  nm), látható fényt is elnyelő, nitrogénnel és jóddal dópolt fotokatalizátorokon volt eltávolítható. UV megvilágítás alatt az oxálsav legnagyobb sebességgel a viszonylag nagy fajlagos felületű, nemesfémrel módosított és nitrogénnel dópolt fotokatalizátorokon alakult át ( $\text{TiO}_2\text{-P25-Ag} \approx \text{TiO}_2\text{-P25-Au} > \text{TiO}_2\text{-N}$ ). Látható fény alatt az oxálsav a vassal adalékolt titán-dioxidon alakult át a legnagyobb sebességgel, ami nagy valószínűséggel a fényérzékeny felületi komplexek kialakulásával is magyarázható. Ugyanakkor a nagy fajlagos felületű, nitrogénnel dópolt titán-dioxid is hatékony volt erre a vegyületre - látható fény alatt ( $\text{TiO}_2\text{-Fe} \gg \text{TiO}_2\text{-N} > \text{TiO}_2\text{-P25}$ ). Köztitermék vizsgálataink alapján megállapíthattuk, hogy a fenol bomlása mind UV, mind VIS fény alatt dihidroxi-benzol (hidrokinon és katekol) köztitermékek keletkezésén keresztül valósul meg.

A nitrogén dópolt fotokatalizátorok tanulmányozásakor meghatároztuk a szintézis során alkalmazandó legmegfelelőbb salétromsav-ecetsav koncentrációkat, valamint a kalcinálás optimális körülményeit is. A legnagyobb aktivitású mintáinkkal kapcsolatban arra az érdekes következtetésre jutottunk, hogy a brookit nanorészecskék részecskeméretének növelésével a katalitikus aktivitás nő a vizsgált tartományban [10].

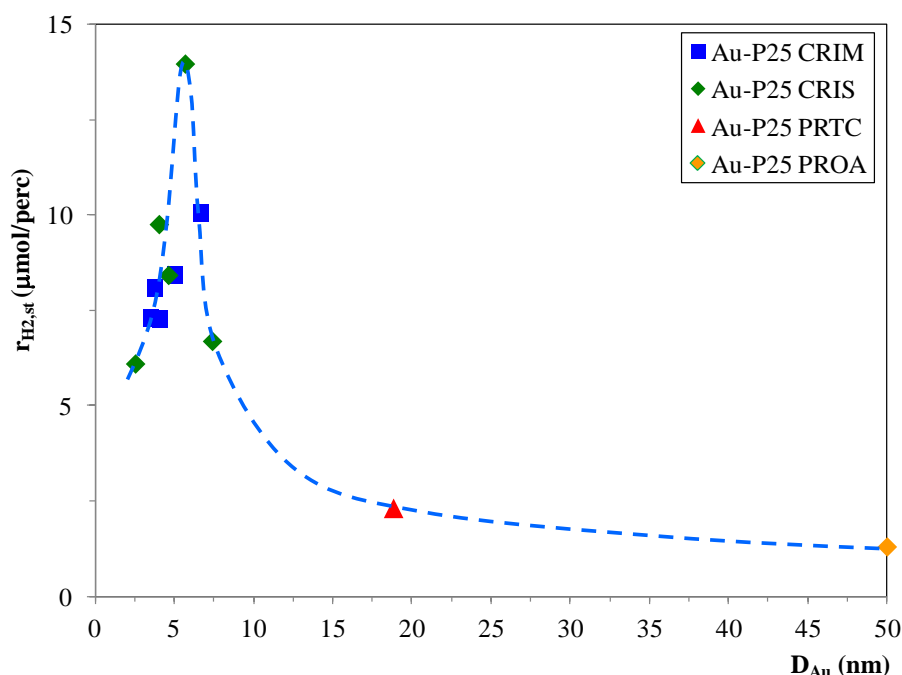
Vassal adalékolt mintáink esetében azt tapasztaltuk, hogy a titán(III)-kloridból készült, 1.2 wt% vastartalmú, gyors kalcinálással 600 °C-on 10 percig hőkezelt minta volt a leghatékonyabb fenol oxidációjára VIS megvilágítás mellett. Gyors kalcinálású vastartalmú mintáink vizsgálata jelenleg folyamatban van.

### 3. hidrogénfejlesztés nemesfémekkel módosított fotokatalizátorokkal

Közvetlenül a projekt kezdete előtt fogadták el egy hidrogénfejlesztésről szóló cikkünket a *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* című folyóiratban. A cikkben az 1 wt% ezüst-, arany- és platina-tartalmú mintákat hasonlítottunk össze metanol, oxálsav, hangyasav és fenol szubsztrátumok alkalmazásával, UV megvilágítás alatt. Mindhárom nemesfém jelentős mértékben növelte a karbonsavak bomlási sebességét az alapkatalizátorhoz (Aeroxide P25) képest. Fenol esetében viszont a módosított minták aktivitása kisebb lett. Nitrogén alatt pedig jelentős mértékű szerves anyag bomlást és hidrogénfejlődést mértünk a platinázott és aranyozott mintákon. Megállapítottuk, hogy a hatékony hidrogénfejlődés alapfeltétele, hogy (i) legyen olyan szubsztrátum, ami jól adszorbeálódik a felületen és könnyen tud elektront leadni, valamint (ii) szükséges olyan nemesfém jelenléte is a titán-dioxidon, amin a hidrogén leválásának nincs túlfeszültsége.

Új hidrogénfejlesztési kísérleteinkben fotoredukciós módszerrel, valamint kémiai redukciós módszerrel előállított, arany nanorészecskékkel módosított felületű Aeroxide P25 és Kronos vlp7000-es mintákat vizsgáltunk. A legjobb eredményeket a kémiai redukcióval készült, 4-5 nm-es méretű arany nanorészecskéket tartalmazó fotokatalizátorokon értük el UV megvilágítás alatt, oxálsav szubsztrátum jelenlétében, oxigénmentes környezetben. Az oxálsavra vonatkozó adszorpciós izotermák alapján megállapíthattuk, hogy noha a Kronos vlp7000-es fotokatalizátor fajlagos felülete ( $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lényegesen nagyobb, mint az Aeroxide P25  $\text{TiO}_2$  minta fajlagos felülete ( $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), a két minta kb azonos mennyiségű oxálsavat képes adszorbeálni és ezzel összefüggésben a hidrogénfejlődés sebessége is hasonló mértékű a kémiai redukcióval készült legjobb mintákon. A legnagyobb aktivitású  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  mintánk esetében megállapítottuk azt is, hogy az oxálsav bomlásebessége nagyobb, mint a mért hidrogénfejlődés sebessége. Ez azt jelenti, hogy az oxálsavban lévő szén oxidációja mellett bekövetkező hidrogén-ionok redukcióján felül valószínűleg más komponensek is keletkeznek redukciós úton. GC-MS vizsgálataink szerint például valamennyi metán is képződik a folyamatokban  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  katalizátoron, de ilyen terméket  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  mintánkon eddig nem tudtunk kimutatni. További vizsgálatainkkal igyekszünk a lehetséges folyadékfázisú, redukciós melléktermékeket is meghatározni.

Hidrogénfejlesztési kísérleteinkben megállapíthattuk, hogy a kémiai redukciós *in situ* előállítási technika a legjobb módszer  $\text{TiO}_2/\text{Au}$  és  $\text{TiO}_2/\text{Pt}$  minták előállítására, melyeken az optimális nemesfém részecske méret 5-6 nm (Au, 2.ábra) és 3,0-3,5 nm (Pt). A mechanizmus megértéséhez TOC, HPLC-MS és GC-MS technikákat is alkalmaztunk. Platinázott Aldrich rutilon látható fény (400-420 nm) alatt is keletkezik hidrogén oxálsav jelenlétében. Ilyen körülmények között további reakciómechanizmus vizsgálatokat végzünk más karbonsavakkal, metanollal és fenollal is.



2. ábra Arany nanorészkek méretének hatása a hidrogénfejlődés sebességére UV megvilágítás alatt oxálsav vizes oldatában (Aeroxide P25  $\text{TiO}_2$  alapú katalizátorok; CR: kémiai redukciós minták, PR: fotoredukciós minták)

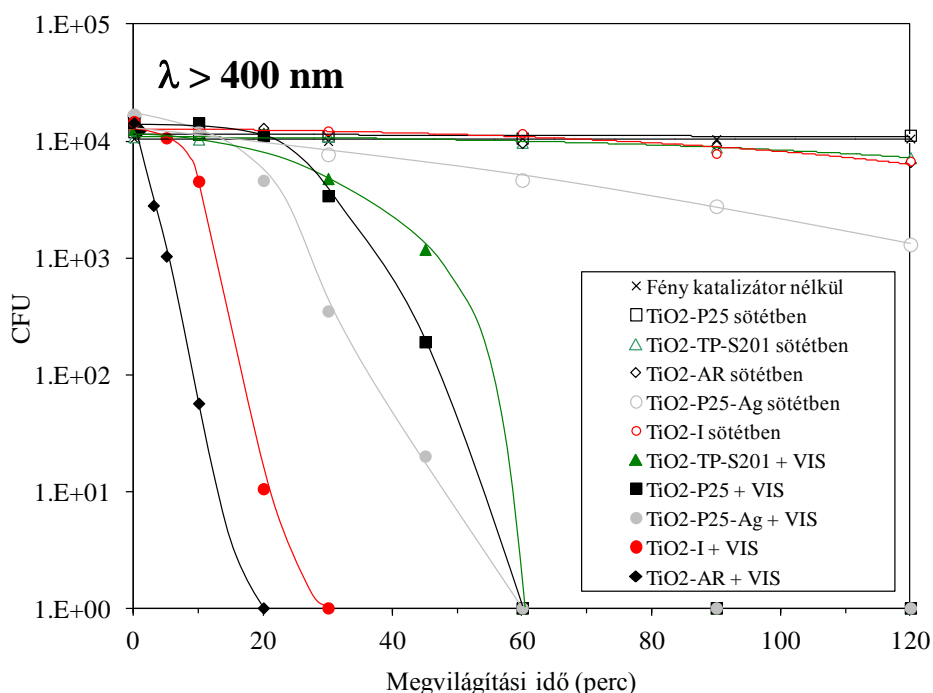
Hidrogénfejlesztési célra a szakirodalom alapján a szén nanocső tartalmú kompozitok is hatékonyak lehetnek. Egyfalú (SWCNT) és többfalú (MWCNT) szén nanocsövekkel készített titán-dioxid alapú nanokompozit mintáink közül az Aldrich anatózból készült minták esetében tapasztaltunk jelentős katalitikus aktivitás növekedést fenol vizes közegű oxidációjára, UV megvilágítás alatt [6, 7, 13]. A legjobb eredményt akkor értük el, amikor a funkcionizált SWCNT mintát 1 wt% koncentrációban alkalmaztuk. A nanokompozit előállítását a komponensek vizes közegű fizikai keverékének ultrahangos rázatásával és az azt követő beszárításával állítottuk elő. Az alapkatalizátorhoz képest közel kétszeres bomlásebességet értünk el, ami az összes többi vizsgált fotokatalizátornál tapasztalt értéknél is lényegesen jobb.

Különböző mértékű borítottság mellett vizsgáltuk a szol-gél eljárással készített  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  nanokompozit minták fotokatalitikus aktivitását is [7]. A folyadékfázisú (fenol) és gázfázisú (acetaldehid) vizsgálataink alapján valószínűsítettük, hogy a MWCNT felület az adszorpciós tulajdonságok megváltoztatása révén befolyásolhatja a katalitikus aktivitást. Az eddig előállított  $\text{TiO}_2/\text{CNT}$  minták önmagukban nem bizonyultak hatékonyak hidrogén fejlesztésére. Négykomponensű ( $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}$  vagy  $\text{Pt}/\text{MWCNT}$ ) nanokompozitok segítségével a hidrogénfejlődés hatékonyságát is tanulmányoztuk UV fény alatt [13, 14].

#### 4. látható fény alkalmazása baktériumok ártalmatlanítására

Különösen jó eredményeket kaptunk a Kronos vlp7000-es, az Aldrich rutil és a jóddal módosított fotokatalizátorokon, látható fényvel megvilágított szuszpenziókban fenol szubsztrátummal [9,11,12]. Ez azért nagyon érdekes, mert a Kronos vlp7000-es fotokatalizátor igen nagy fajlagos felületű ( $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ), míg az Aldrich rutil kis fajlagos felületű ( $\sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) titán-dioxid. Mindebből arra következtettünk, hogy a tiszta anatáz fázisú Kronos vlp7000 esetében valószínűleg az adszorbeált fenol közvetlen oxidációja következik be, míg a rutil esetében valamilyen gyökös bomlási mechanizmus a valószínűbb. A svájci EPFL intézetben végzett ESR vizsgálatok megerősítették, hogy eltérő a két fotokatalizátor működési mechanizmusa. Az Aldrich rutil esetében a többféle gyökfogóval végzett mérések eredményei az OH-gyökös mechanizmust valószínűsítik. Az különösen érdekes, hogy a Kronos vlp7000-es fotokatalizátor szinte teljesen inaktív volt az Escherichia Coli baktériumokkal szemben, míg az Aldrich rutil és a jóddal adalékolt titán-dioxid erre a célra is kiválóan működött.

Jóddal adalékolt fotokatalizátoraink közül fenol bomlás vizsgálatokkal választottuk ki a látható fényre legérzékenyebbet [11]. Ezen a mintán részletes vizsgálatokat végeztünk Escherichia Coli baktériumokkal is (3. ábra).



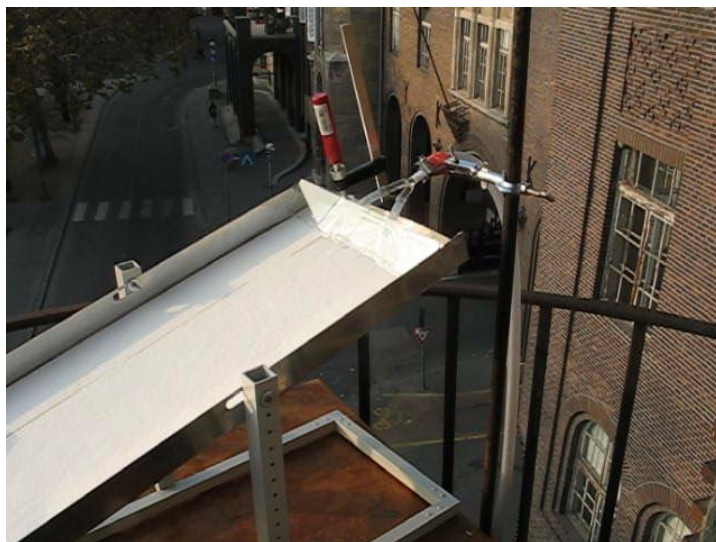
3. ábra *E.Coli* baktériumok pusztulása a megvilágítási idő függvényében VIS lámpák használatakor ( $\text{CFU}_0: 10^4 \text{ l/mL}$ )

A kidolgozott spektrofotometriás módszerünk segítségével sikerült megállapítani, hogy a VIS megvilágítás alatt nyomnyi mennyiségben ( $0,010\text{-}0,025 \text{ mg/L}$ ) elemi jód is



keletkezik, ami maximum 50 %-ban lehet felelős a baktériumok gyors pusztulásáért. Az ESR vizsgálatok valószínűsítették, hogy  $\text{OH}\cdot$  gyökök is keletkeznek VIS megvilágítás alatt, ami nagyon hatékony és gyors vízfertőtlenítést tesz lehetővé.

Cikkeink közül az egyikben a fenol bomlását és E.Coli baktériumok elpusztításának hatékonyságát tanulmányoztuk Aldrich rutil és Aldrich anatáz, Aeroxide P25, ezüsttel módosított Aeroxide P25, nitrogénnel dópolt saját gyártású  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , valamint kereskedelmi forgalomban kapható Sumitomo  $\text{TiO}_2\text{-TP-S201}$  és Kronos vlp7000 fotokatalizátorokon (3. ábra, [12]). Megállapítottuk, hogy a Kronos vlp7000 esetében gyors fenolbomlás tapasztalható VIS megvilágítás mellett, de majdnem teljesen inaktív baktériumokkal szemben. Ugyanakkor az Aldrich rutil mindkét feladatra kiválóan alkalmas. A baktériumokkal szembeni aktivitás szempontjából úgy tűnik, hogy az  $\text{OH}\cdot$  gyököknek van kiemelt jelentősége, amelyek a Kronos vlp7000 fotokatalizátor esetében nem voltak kimutathatók, de az Aldrich rutilon jelentős mennyiségben keletkeztek.



4. ábra Kerámiapapíron rögzített fotokatalizátor alkalmazása napsugárzással történő megvilágítás mellett áramlásos reaktorban

A továbbiakban HPLC-MS módszerrel szeretnénk tovább tanulmányozni az Aldrich rutil és a Kronos vlp7000-es fotokatalizátorok eltérő működési mechanizmusát.

Áramlásos reaktorban végzett biztató kísérleteink azt valószínűsítik, hogy az általunk fejlesztett fotokatalizátorok és módszerek a gyakorlatban is alkalmazhatók lehetnek mind szerves anyagok eltávolítására, mind szennyezett vizek fertőtlenítésére és esetleg hidrogén feljlesztésére is, mesterséges UV/VIS, illetve természetes napsugárzást alkalmazó megvilágítás mellett (4. ábra).



## Publikációs lista

1. Nándor Balázs, Dávid F. Srankó, András Dombi, Pál Sipos, Károly Mogyorósi\*  
***The Effect of Particle Shape on the Activity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in Phenol Decomposition Part 2. The key synthesis parameters effecting the particle shape and activity***  
Applied Catalysis B: Environmental, Volume 96, Issues 3-4, 7 June 2010, Pages 569-576  
Impact number: 4.749  
\*corresponding author
2. K. Mogyorósi, N. Balázs, D. F. Srankó, E. Tombácz, I. Dékány, A. Oszkó, P. Sipos, A. Dombi  
***The Effect of Particle Shape on the Activity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Photocatalysts in Phenol Decomposition Part 3. The importance of surface quality***  
Applied Catalysis B: Environmental, Volume 96, Issues 3-4, 7 June 2010, Pages 577-585  
Impact number: 4.749
3. Zs. Pap, V. Danciu, Zs. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombi, K. Mogyorósi\*  
***The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation***  
Applied Catalysis B: Environmental 101 (2011) 461–470  
Impact number: 5.625
4. Nándor Balázs, Attila Gácsi, Attila Pallagi, Károly Mogyorósi, Tünde Alapi, Pál Sipos, András Dombi  
***Comparison of the liquid and gas phase photocatalytic activity of flame-synthesized TiO<sub>2</sub> catalysts: the role of surface quality***  
Reac Kinet Mech Cat (2011) 102:283–294  
Impact number: 0.829
5. Éva G. Bajnóczi, Nándor Balázs, Károly Mogyorósi, Dávid F. Srankó, Zsolt Pap, Zoltán Ambrus, Sophie E. Canton, Katarina Norén, Ernő Kuzmann, Attila Vértes, Zoltán Homonnay, Albert Oszkó, István Pálinkó, Pál Sipos  
***The influence of the local structure of Fe(III) on the photocatalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts an EXAFS, XPS and Mössbauer spectroscopic study***  
Applied Catalysis B: Environmental 103 (2011) 232–239  
Impact number: 5.625
6. Krisztina Vajda, Karoly Mogyorosi\*, Zoltan Nemeth, Laszlo Forro, Klara Hernadi, Andras Dombi  
***Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/SWCNT and TiO<sub>2</sub>/MWCNT nanocomposites with different carbon nanotube content***  
Phys. Status Solidi B 248, No. 11, 2496–2499 (2011) / DOI 10.1002/pssb.201100117  
Impact number: 1.316
7. Balázs Réti, Krisztián Németh, Zoltán Németh, Károly Mogyorósi, Kata Markó, András Erdőhelyi, András Dombi, Klara Hernadi  
***Photocatalytic measurements of TiO<sub>2</sub>/MWCNT catalysts having different coverage***  
Phys. Status Solidi B 248, No. 11, 2475–2479 (2011) / DOI 10.1002/pssb.201100080  
Impact number: 1.316
8. Zs. Pap, É. Karácsonyi, Zs. Cegléd, A. Dombi, V. Danciu, I.C. Popescu, L. Baia, A. Oszkó, K. Mogyorósi\*  
***Dynamic changes on the surface during the calcination of rapid heat treated TiO<sub>2</sub> photocatalysts***

Applied Catalysis B: Environmental 111– 112 (2012) 595– 604  
Impact number: 5.625

9. G. Veréb, Z. Ambrus, Zs. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. Mogyorósi\*

***Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water***

Applied Catalysis A: General 417– 418 (2012) 26– 36  
Impact number: 3.903

10. Zs. Pap, L. Baia, K. Mogyorósi, A. Dombi, A. Oszkó, V. Danciu

***Correlating the visible light photoactivity of N doped TiO<sub>2</sub> with brookite particle size and bridged - nitro surface species***

Catalysis Communications Volume 17, 5 January 2012, Pages 1-7  
Impact number: 2.986

11. G. Veréb, L. Manczinger, A. Oszkó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi<sup>###</sup>, A. Dombi, K. Hernádi  
***Highly efficient bacteria inactivation and phenol degradation by visible light irradiated iodine doped TiO<sub>2</sub>***

Applied Catalysis B: Environmental, accepted manuscript (2012)  
Impact number: 5.625

12. G. Veréb, L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi\*, K. Hernádi, A. Dombi  
***Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light for phenol degradation and E.coli inactivation***

Applied Catalysis B: Environmental, accepted manuscript (2012)  
Impact number: 5.625

13. Zsolt Pap, Eva Karacsonyi, Lucian Baia, Lucian Cristian Pop, Virginia Danciu, Klara Hernadi, Karoly Mogyorosi, Andras Dombi

***TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/Au/MWCNT composite materials for photocatalytic hydrogen production: advantages and draw backs***

Phys. Status Solidi B, accepted manuscript (2012)  
Impact number: 1.316

14. É. Karácsnyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L. C. Pop, G. Kovács, V. Coşoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Zs. Pap

***The photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition***

Catalysis Today, accepted manuscript (2012)  
Impact number: 3.407

15. Karoly Mogyorosi, Akos Kmetyko, Nora Czirbus, Gabor Vereb, Andras Dombi, Pal Sipos

***Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts in H<sub>2</sub>-production and in decomposition of various organics***

REACTION KINETICS AND CATALYSIS LETTERS Volume: 98 Issue: 2 Pages: 215-225 Published: DEC 2009  
Impact number: 0.557

16. Emese Szabó, Krisztina Vajda, Gábor Veréb, András Dombi, Károly Mogyorósi\*, Imre Ábrahám, Marcell Májer

***Removal of organic pollutants in model water and thermal wastewater using clay minerals***

Journal of Environmental Science and Health, Part A (2011) 46, 1346–1356

Impact number: 1.190

17. K. Mogyorósi, É. Karácsonyi, Zs. Cegléd, A. Dombi, V. Danciu, L. Baia, Zs. Pap

***New insights regarding the calcination as a critical parameter in the synthesis of sol-gel made titania powders***

Journal of Sol-Gel Science and Technology, under minor revision (2012)

18. Á. Kmetykó, K. Hernádi, A. Dombi, Z. Kónya, P. Pusztai and K. Mogyorósi\*

***The influence of the Au nanoparticle size and the deposition method on the H<sub>2</sub> production efficiency of Au-TiO<sub>2</sub> photocatalysts***

Applied Catalysis B: Environmental, submitted (2012)